



Generate Collection

Print

L2: Entry 1 of 2

File: JPAB

May 1, 1985

PUB-NO: JP360077144A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60077144 A

TITLE: ULTRAVIOLET LIGHT TRANSMITTING GLASS

PUBN-DATE: May 1, 1985

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TAJIMA, HIDEKI

NAKAGAWA, KENJI

US-CL-CURRENT: 501/59; 501/905

INT-CL (IPC): C03C 3/118; C03C 4/00

## ABSTRACT:

PURPOSE: The titled glass, containing specific composition amounts of SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtained by replacing oxygen ions partially with fluorine ions, fusible to alumina packages for semiconductors, meltable at relatively low temperatures, and having a low viscosity.

CONSTITUTION: An ultraviolet light transmitting borosilicate glass, containing 56~70wt%, preferably 63~68wt% SiO<sub>2</sub>, 16~35wt%, preferably 20~25wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.7~13.0wt%, preferably 5~11wt% Na<sub>2</sub>O, 3~7wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, <0.55 ratio (Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), >=95wt%, preferably >=97wt% SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>O+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtained by replacing oxygen ions with fluorine ions to contain 2.5~10wt% fluorine in the above-mentioned composition, having a high transmittance particularly of light at about 253nm wavelength, and meltable at <= about 1,500°C temperature. The above-mentioned glass can be produced at a low cost by adding 0.2~1.5wt% reducing agent to a compounding raw material to make the raw material containing much impurities, e.g. iron, usable.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&amp;Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## End of Result Set



Generate Collection

Print

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

May 1, 1985

DERWENT-ACC-NO: 1985-143344

DERWENT-WEEK: 198524

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ultraviolet light transparent glass - contains silica, boria, alumina, sodium oxide, and fluorine

PRIORITY-DATA: 1983JP-0183128 (October 3, 1983)

## PATENT-FAMILY:

| PUB-NO               | PUB-DATE    | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|----------------------|-------------|----------|-------|----------|
| <u>JP 60077144 A</u> | May 1, 1985 |          | 004   |          |

INT-CL (IPC): C03C 3/11; C03C 4/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60077144A

## BASIC-ABSTRACT:

The glass comprises 56-70 wt%, pref. 63-68 wt% SiO<sub>2</sub>, 16-35 wt%, pref. 20-25 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.7-13 wt%, pref. 5-11 wt% Na<sub>2</sub>O and 3-7 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is max. 0.55, SiO<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is at least 95%, pref. at least 97%, and oxygen ions are substituted by F ions in such amt. that the F content becomes 2.5-10 wt%.

Reducing agent e.g. starch, metal Si etc. is pref. added to starting glass material to remove U.V. rays absorption by the action of Fe<sup>3+</sup>.

USE/ADVANTAGE - The glass is capable of being fused at temps. of less than 1,500 deg.C and fused to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> package for semi-conductor, esp. suitable for use as window glass in U.V.-type EPROM. The glass exhibits light transparency of more than 80% at wavelength of 253 nm and thickness of 1 mm.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁 (J P) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-77144

⑬ Int. Cl. 4 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)5月1日  
C 03 C 3/118 6674-4G  
4/00 6674-4G 審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 紫外線透過ガラス

⑯ 特 願 昭58-183128

⑰ 出 願 昭58(1983)10月3日

⑱ 発 明 者 田 島 英 身 東京都西多摩郡羽村町緑ヶ丘3-23-7  
⑲ 発 明 者 中 川 賢 司 所沢市こぶし町8-22  
⑳ 出 願 人 株式会社保谷硝子 東京都新宿区西新宿1丁目13番12号  
㉑ 代 理 人 弁理士 朝倉 正幸

X1-3 57  
EX 6

明 細 書

1. 発明の名称 紫外線透過ガラス

2. 特許請求の範囲

1. 重量百分率で

$SiO_2$  56~70%  
 $B_2O_3$  16~35%  
 $Na_2O$  4.7~13.0%  
 $Al_2O_3$  3~7%  
 $Na_2O/B_2O_3$  <0.55  
 $SiO_2+B_2O_3+Na_2O+Al_2O_3 \geq 95\%$

で、かつ酸素イオンをフッ素イオンで置換して上記組成中に2.5~10重量%のフッ素を含ませたことを特徴とする紫外線透過ガラス。

2. 重量百分率で

$SiO_2$  63~68%  
 $B_2O_3$  20~25%  
 $Na_2O$  5~11%  
 $Al_2O_3$  3~7%  
 $Na_2O/B_2O_3$  <0.55

$SiO_2+B_2O_3+Na_2O+Al_2O_3 \geq 97\%$

で、かつ酸素イオンをフッ素イオンで置換して上記組成中に2.5~10重量%のフッ素を含ませてなる特許請求の範囲第1項記載の紫外線透過ガラス。

3. 配合原料に0.2~1.5重量%の還元剤を添加している特許請求の範囲第1項または第2項記載の紫外線透過ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は紫外線透過性能にすぐれ半導体用アルミナパッケージに融着可能であり、1500℃以下の温度で溶解できる硼硅酸系ガラスに関するもので、特にコンピュータに使用される半導体メモリーの一環である紫外線消去可能型ROM(UV型EPROM)の紫外線透過窓用ガラスに関する。

UV型EPROMの窓用ガラスとして用いられるガラスは、波長253nmの光に対する透過率が高いこと、アルミナパッケージに融着可能であること

と、生産性に富むこと、という特性が要求される。これらの要求から従来はEPROM用紫外線透過ガラスとしては、 $\text{SiO}_2$ 含有率が多く  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  比の小さい硼硅酸塩ガラスが用いられていた。この種のガラスは溶融時の粘性が極めて大きいため脱泡が困難であり、高温度で溶融されるにもかかわらず気泡のない均質なガラスを得ることが困難であつた。

本発明は  $\text{SiO}_2$  70重量%以下、 $\text{Na}_2\text{O}$  4.7重量%以上を含む硼硅酸塩ガラスにおいて、適量のフッ素を加えることにより、253 nmの波長における透過率を向上させ、ガラスの粘性を低下させたものである。フッ素を加えることにより、253 nmの波長における透過率が増加し、かつ粘性が低下する理由は  $\text{BO}_3$  群中の一部の酸素イオンがフッ素イオンにより置換されること、ガラス網目の一部がフッ素イオンにより切断され、この端末にフッ素イオンが結合することにより単結合酸素が

は70%以上では溶解温度が1500℃以上を必要とするので本発明の目的に反し、56%以下では化学耐久性に乏しく実用に耐えない。 $\text{B}_2\text{O}_3$ は16%以下では溶解温度が高く不適であり、35%以上では化学的耐久性に乏しい。 $\text{Na}_2\text{O}$ は4.7%以下では1500℃以上の溶解温度を必要とするので本発明の目的に反し、11%以上では波長253 nmに対する透過率が悪くなる。 $\text{Na}_2\text{O}$ の一部を $\text{Li}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ に置換することも可能であるが、 $\text{Li}_2\text{O}$ はこのガラスの分相傾向を増し、 $\text{K}_2\text{O}$ は紫外線の透過率を低下させる傾向があるので、これらの成分は全アルカリ金属酸化物の30%以下であることが望ましい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ はこの系のガラスの分相を抑制し、化学的耐久性を向上させるので3%以上必要であるが、7%以上ではガラスが高粘性となり、本発明の目的に適さない。ガラスの溶融を促進するために少量の $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ などを導入することができるが、紫外線の透過率を低下させるので、

特開昭60-77144(2)

生成しないことによるものと考えられる。さらに還元剤を添加すれば、その還元効果により鉄などの不純物の多い原料も使用でき原料コストを安くすることができる。すなわち本発明によれば1500℃以下の温度で十分溶解でき、かつ1μm以下の波長253 nmに対する透過率が80%以上のガラスが得られる。

本発明の組成域は、重量百分率で

|  |                     |
|--|---------------------|
| $\text{SiO}_2$   | 56~70%, 好ましくは63~68% |
| $\text{B}_2\text{O}_3$   | 16~35%, 好ましくは20~25% |
| $\text{Na}_2\text{O}$  | 4.7~13%, 好ましくは5~11% |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$  | 3~7%                |
| $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$   | $\leq 0.55$         |
| $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 95\%$ ,<br>好ましくは $\geq 97\%$ |                     |

で、かつ酸素イオンをフッ素イオンで置換して上記組成中に2.5~10重量%のフッ素を含ませてなるものである。

本発明の組成範囲の限定理由を述べると、 $\text{SiO}_2$

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{B}_2\text{O}_3$ 以外の成分の合計量は5%以下、好ましくは3%以下である。紫外線の透過率を向上させるためには、2.5%以上のフッ素が必要であるが、10%以上ではガラスからの揮発が激しく均質なガラスが得られなくなるので、フッ素の含有量は2.5~10%が適当である。ガラス原料中に微量に含まれる鉄イオンあるいはガラス製造工程において混入する鉄イオンによる紫外線の吸収を除くために、配合原料中に還元剤を添加することによりガラス中の $\text{Fe}^{3+}$ を $\text{Fe}^{2+}$ に還元することが有効である。還元剤としてはデンプン、マンニト等の有機化合物あるいは金属ケイ素などが有効である。還元剤の量ははるつばらを用いて溶融する際には、デンプンの場合1.5%以下、金属ケイ素の場合0.1%以下である。添加剤が多すぎると炭素や金属ケイ素が残留してガラスが着色するので好ましくない。

次に本発明の実施例について説明する。

(wt%)

| 成分                             | 符号 | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |
|--------------------------------|----|------|------|------|------|------|------|------|
| SiO <sub>2</sub>               |    | 56.7 | 57.7 | 57.1 | 63.6 | 64.6 | 65.2 | 67.7 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |    | 29.1 | 27.6 | 23.2 | 22.6 | 21.8 | 19.7 | 18.4 |
| Na <sub>2</sub> O              |    | —    | 7.0  | 10.6 | 6.1  | 7.2  | 1.2  | 6.2  |
| NaF                            |    | 6.7  | —    | —    | —    | —    | 11.0 | —    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |    | —    | —    | —    | —    | 2.1  | 2.9  | —    |
| AlF <sub>3</sub>               |    | 7.5  | 7.7  | 9.1  | 7.7  | 4.3  | —    | 7.7  |
| F                              |    | 8.2  | 5.2  | 6.1  | 6.2  | 2.9  | 5.0  | 5.2  |
| 還元剤 (デンプン)                     |    | ナシ   | ナシ   | 1.0  | ナシ   | 0.5  | 1.0  | 0.5  |
| T <sub>253</sub> (%)           |    | 81.2 | 84.5 | 80.0 | 85.0 | 81.0 | 80.2 | 82.0 |
| α (×10 <sup>-7</sup> /°C)      |    | 50   | 52   | 58   | 42   | 43   | 53   | 38   |
| T <sub>g</sub> (°C)            |    | 395  | 390  | 450  | 400  | 440  | 480  | 480  |

T<sub>253</sub> (%) : 253 nmの波長に対する透過率, 試料1 mm厚F : NaF, AlF<sub>3</sub> から計算したフッ素含有量

上表に示したそれぞれの組成になるように、珪石粉、硼酸、アルミナ、炭酸ナトリウム、フッ化アルミニウムあるいはフッ化ナトリウムを原料と

過用硼硅酸ガラスよりも低温度で溶融可能で、かつ253 nmの透過率の大きいガラスが得られる。このガラスは気泡が少なく均質であるため、EPROM用紫外線透過ガラスとして好適である。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明紫外線透過ガラスの一実施例の分光透過率曲線を示す図、第2図はフッ素を含有するものと、含有しないものとの同上透過率曲線の差を示す図である。

株式会社 保谷 靖子

代理人 朝倉 正幸

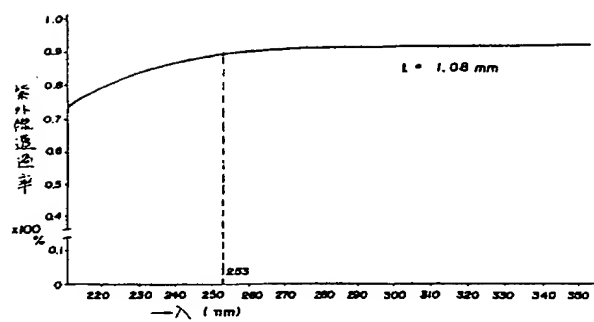
特開昭60-77144(3)

して配合し、この配合原料に必要な応じて還元剤としてデンプンを0.5ないし1.0%添加した。この配合原料をろつばに入れ電気炉中で1400～1500°Cで溶融し、攪拌しながら脱泡した後金型に鋳込んで室温まで徐冷した。このガラスの一部から試料を採取し厚さ1 mmに研磨して253 nmの透過率を分光光度計により測定した結果と、これらガラスの転移温度T<sub>g</sub>および熱膨張係数αも併せて表中に示した。

第1図は厚さt = 1.08 mmとした場合の分光透過率曲線を示した。第2図にはSiO<sub>2</sub> 59.5 wt% - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28.5 - Na<sub>2</sub>O 7.2 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.8なる組成のガラスと、これをベースにしAlF<sub>3</sub>を使用してフッ素を5.4 wt%加えた組成(表中、2番)のガラスとの分光透過率曲線をそれぞれ示した。何れも還元剤は含まれていない。フッ素を含ませたことによる紫外域の透過率の増加は著しい。

上述のように本発明によれば、従来の紫外線透

第 1 図



第 2 図

